

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/9295

PCT/JP00/03184
21.07.00

04 AUG 2000

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月16日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第230058号

出願人

Applicant(s):

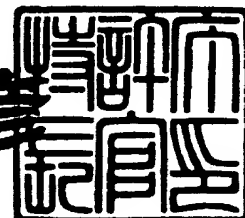
三菱レイヨン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3051073

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P110090100
 【提出日】 平成11年 8月16日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B01J 38/68

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 黒田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 河藤 誠一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 新田 正範

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 竹沢 英泰

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第138770号

【出願日】 平成11年 5月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応に使用した少なくともモリブデン、A 元素（A はリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素）、X 元素（X はカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素）を含む触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液の pH を 6.5 以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよび A 元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 2】 pH を 6.5 以下に調整する前の混合液中のアンモニウム根の量が A 元素 1 モルに対して 0.5 モル以上であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

【請求項 3】 pH を 6.5 以下に調整する前の混合液から X 元素の全部または一部を除去しておくことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の触媒の製造方法。

【請求項 4】 反応に使用した触媒が式（1）



（式中、M o、V、C u および O は、それぞれモリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、A はリンおよびヒ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、D はアンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、Y は鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、Z はナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g および h は各元素の原子比率を表し、b = 12 のとき a = 0.5 ~ 3、c = 0.01 ~ 3、d = 0 ~ 2、e = 0 ~ 3、f = 0 ~ 3、g = 0.01 ~ 3 であり、h は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素

の原子比率である。) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 記載の触媒の製造方法。

【請求項 5】 沈殿物を 2 0 0 ～ 7 0 0 ℃ で熱処理した後、触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載の触媒の製造方法。

【請求項 6】 製造される触媒が上記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応に使用した触媒から回収した化合物を触媒構成元素の原料として用いて触媒を製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

少なくともモリブデン、A 元素 (A はリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素) 、 X 元素 (X はカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素) を含む触媒はメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸製造等に使用できる。

【 0 0 0 3 】

また、特開昭 5 3 - 1 1 3 7 9 0 号公報および特開昭 6 3 - 1 3 0 1 4 4 号公報には、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造反応に使用したこのような組成の触媒をアンモニア水等で処理したものを原料として触媒を製造する方法が記載されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開昭 5 3 - 1 1 3 7 9 0 号公報、特開昭 6 3 - 1 3 0 1 4 4 号公報に記載の方法で製造された触媒は、通常の方法で製造された新品触媒と構

造が異なるため反応成績が低いという問題がある。

【0005】

したがって本発明は、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を有効に活用するために、反応に使用したこのような組成の触媒から回収した少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物を原料として触媒を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

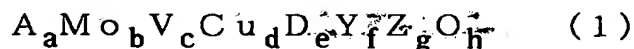
【課題を解決するための手段】

本発明は、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液のpHを6.5以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする触媒の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒としては、例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造反応等に使用された触媒が挙げられる。メタクリル酸製造用触媒の場合、触媒の組成は式(1)のものが好ましい。



式中、M o、V、C uおよびOはそれぞれモリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Aはリンおよびヒ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Dはアンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも

1種の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき、 $a = 0.5 \sim 3$ 、好ましくは $a = 0.5 \sim 2$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、好ましくは $c = 0.05 \sim 2$ 、 $d = 0 \sim 2$ 、好ましくは $c = 0.05 \sim 1$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、好ましくは $e = 0 \sim 2$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、好ましくは $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ 、好ましくは $g = 0.05 \sim 2$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

【0008】

反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒（以下、使用後触媒という。）は、まず水に分散した後、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を添加する。アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水の添加量は、モリブデン、A元素、X元素が溶解する量であればよいが、好ましくは液のpHが8以上となるような量であり、より好ましくはpHが8.5～12となるような量である。ここで用いることができるアルカリ金属化合物は特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられ、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

【0009】

次いで、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を添加した液に酸を添加してpHを6.5以下に調整する。pH調整の前に、液に含まれる残さを濾過等によって取り除いておくことが好ましい。pH調整のために添加する酸としては、例えば、塩酸、硝酸および硫酸等が挙げられるが、特に塩酸および硝酸が好ましい。

【0010】

pH調整後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は0.5時間から24時間程度が好ましく、液の温度は常温から90℃程度が好ましい。また保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好まし

い。

【0 0 1 1】

p H調整により沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物の主成分は、組成分析およびX線回折測定から、リン等の中心元素：モリブデンの比が2 : 1 8のいわゆるドーソン型のヘテロポリ酸塩か、リン等の中心元素：モリブデンの比が1 : 1 2のいわゆるケギン型のヘテロポリ酸塩とドーソン型のヘテロポリ酸の混合物と推定される。このとき、調整するp Hが低いほどケギン型のヘテロポリ酸塩の割合が多くなる。

【0 0 1 2】

また、使用後触媒に含まれる各元素の量を基準として、生成する沈殿物に含まれる各元素の割合を各元素の回収率と定義すると、各元素の回収率は使用後触媒の組成やアンモニウム根量及び調整するp Hにより異なる。例えば前記式(1)のような組成の使用済触媒の場合、A元素のうちケギン型のヘテロポリ酸塩として回収されるものはほとんどがリンである。一方ドーソン型のヘテロポリ酸塩として回収されるものはリンとヒ素の両方であるが、両者が共存する場合はヒ素の方がより優先的に回収される。したがってリンとヒ素の両方を含む組成の使用済触媒の場合、リンをより選択的に回収するためにはp Hを1. 5以下にすることが好ましく、ヒ素をより選択的に回収するためにはp Hを2 ~ 6. 5にすることが好ましい。また、調整するp Hを決める際には、モリブデン等も含めた各元素の回収率を考慮することが望ましい。

【0 0 1 3】

X元素の量がヘテロポリ酸をX元素の塩として沈殿させるのに十分でない場合には、p Hを調整する前に、A元素1モルに対して0. 5モル以上、好ましくは3 ~ 4 0モルのアンモニウム根が存在するよう、アンモニウム根原料を追加しておくことが好ましい。このようにすることで、より多くのヘテロポリ酸をアンモニウム塩として沈殿させることができ、沈殿に含まれるモリブデンやA元素の回収率を高くすることができる。アンモニウム根の量が多い程、モリブデンやA元素の回収率は高くなる。アンモニウム根原料は、溶解性のものであれば特に限定されないが、例えば、アンモニア水、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭

酸アンモニウム等が挙げられる。

【0014】

このようにして沈殿させた化合物は、モリブデンおよびA元素以外にX元素を含むが、この化合物の用途によってはX元素が少ない、または含まないことが望ましい場合がある。このような場合には、pHを6.5以下に調整する前の混合液から、X元素の全部または一部を除去しておくことが好ましい。

【0015】

X元素を除去する方法は特に限定されないが、例えば、陽イオン交換樹脂でXイオンを吸着させて除去する方法等が挙げられる。陽イオン交換樹脂としては、一般的な強酸性陽イオン交換樹脂であるスチレン系樹脂やキレート樹脂等が使用でき、なかでもNa型イオン交換樹脂が好ましい。X元素を除去する時期は、pHを6.5以下に調整する前であれば特に限定されないが、以下の手順でX元素を除去することが好ましい。

【0016】

すなわち、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒を水に分散し、水酸化ナトリウムを加えて溶解し、その後、必要に応じて濾過等によって残さを取り除き、陽イオン交換樹脂等を用いてXを除去し、A元素1モルに対して0.5モル以上のアンモニウム根原料を添加した後、酸を添加してpHを6.5以下に調整する方法である。

【0017】

pH調整により得られた沈澱とその残液を分離する方法は特に限定されず、例えば、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離や遠心分離等の一般的な方法が挙げられる。また、沈殿から不純物を除去するために必要に応じて洗浄してもよい。この際の洗浄液は沈澱の用途や溶解性を考慮して選ばれるが、例えば、純水、硝酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の薄い水溶液等が挙げられる。

【0018】

本発明では、このようにして得られた沈殿物を触媒の原料として用いる。この際の沈殿物の状態は特に限定されず、湿潤状態や乾燥状態のいずれでもよい。ま

た、触媒の原料として酸化物の状態で使用したい場合には、この沈殿物を焼成して酸化物としたものを用いることができる。このときの焼成温度は200～700℃が好ましい。

【0019】

本発明において、触媒を製造する方法は特に限定されず、例えば、従来からよく知られている蒸発乾固法、沈澱法、酸化物混合法等の種々の方法から原料として用いる沈殿物の状態に応じて適宜選択して用いることができる。

【0020】

本発明で製造される触媒は、少なくともモリブデン、A元素およびX元素を含むものであるが、通常の触媒は反応に適した組成となるようにその他の元素も含む。例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応に用いる触媒の組成は、前記の式(1)の組成が好ましく、このような触媒を製造する際には、前記の沈殿物以外の原料も使用される。このような原料として、各触媒構成元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。例えば、モリブデンの原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。

【0021】

触媒の製造では、まず全触媒原料を含む混合溶液または水性スラリー（以下、混合液という。）を調製する。この混合液は必要に応じて乾燥したり、濾過や加熱による水分調節等を行う。乾燥させる場合は、通常の加熱蒸発乾固や減圧乾燥、風乾等の方法を用いることができ、その際の温度は60～150℃が好ましい。

【0022】

次いで、このようにして得られた混合液、水分調節された混合液および乾燥物は、次いで賦形される。本発明における賦形とは打錠成形機、押出し成形機、転動造粒機等の一般的な粉体用成形機を用いて行なう機械的賦形その他、担体に触媒成分を担持する担持賦形やスプレードライヤー、ドラムドライヤー、スラリードライヤー等を用いる乾燥賦形等も含み、賦形方法は特に限定されない。

【0023】

賦形形状は、球状、リング状、円柱状、中空球状、フレーク状、星形状等の任意の形状を選択できる。担持賦形に用いる担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等の不活性担体が挙げられる。また、賦形の際には添加剤を加えてもよく、このような添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の有機化合物、グラファイト、ケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバー、炭素繊維等の無機ファイバー等が挙げられる。

【0024】

賦形した触媒は次いで熱処理される。この熱処理の条件は特に限定されず、公知の処理条件を適用することができる。例えば、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する触媒の場合、熱処理の温度は300～500℃が好ましく、空気流通下または水分を調節した調湿空気流通下で熱処理することが好ましい。

【0025】

本発明の方法により製造した触媒は、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド、ステンレス等の不活性担体で希釈して用いることもできる。

【0026】

本発明の方法で製造された触媒を用いて反応を行う際の反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を適用することができる。以下に、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する場合の反応条件について説明する。

【0027】

原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%が好ましく、特に3～10容量%が好ましい。原料ガス中の酸素源としては空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。原料ガス中の酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.3～4モル、特に0.4～2.5モルが好ましい。原料ガスは窒素、水蒸気、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。反応圧力は常圧から数気圧までがよい。原料ガス中には低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよく、これらの

不純物は反応に実質的な影響を与えない。反応温度は230～450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250～400℃が好ましい。反応は固定床でも流動床でも行なうことができる。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例において、「部」は重量部であり、含有元素（または分子）の定量分析はICP発光分析法、原子吸光分析法、イオンクロマトグラフィー分析法およびキエールダール法により行った。また、メタクリル酸の製造における原料ガスと生成物の定量分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。各元素の回収率、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率および単流収率は次式により算出した。

回収率(%) = 取得した化合物中に含まれる元素重量 / 使用後触媒に含まれていた元素重量 × 100

メタクロレインの反応率(%) = 反応したメタクロレインのモル数 / 供給したメタクロレインのモル数 × 100

メタクリル酸の選択率(%) = 生成したメタクリル酸のモル数 / 反応したメタクロレインのモル数 × 100

メタクリル酸の単流収率(%) = 生成したメタクリル酸のモル数 / 供給したメタクロレインのモル数 × 100

【0029】

[参考例1]

パラモリブデン酸アンモニウム63.62部、メタバナジン酸アンモニウム1.05部、硝酸セシウム7.61部を純水300部に70℃で溶解した。これに85重量%リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらに三酸化アンチモン1.31部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次に硝酸銅1.45部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85～1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、 $P_{1.0}Mo_{12}V_{0.3}Sb_{0.3}Cu_0$

$.2\text{Cs}_{1.3}$ であった。

【0030】

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%、窒素55容量%の混合ガスを反応温度270℃、接触時間3.6秒で通じて反応を行った結果、メタクロレイン反応率80.8%、メタクリル酸選択率81.2%、メタクリル酸単流収率65.6%であった。

【0031】

〔実施例1〕

参考例1と同じ反応条件で2000時間反応に使用したモリブデン34.54部、リン0.93部およびセシウム5.18部を含み、酸素を除く元素の組成（以下同じ）が $\text{P}_1\text{Mo}_{12}\text{Cs}_{1.3}$ である使用後触媒87部を純水400部に分散させた。これに25重量%アンモニア水68.2部（モリブデンに対し2.77倍モルのアンモニウム根量）を加え、1時間攪拌した。これに36重量%塩酸107.1部を加えて溶液のpHを2.0に調整した後、攪拌しながら35℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2重量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物1」を得た。回収化合物1には、モリブデン34.19部、リン0.93部、セシウム5.14部、モリブデンの0.19倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン99.0%、リン100%、セシウム99.2%であった。

【0032】

回収化合物1を純水250部に加え、攪拌しながら60℃に昇温した。これにパラモリブデン酸アンモニウム0.70部、硝酸セシウム0.07部および25重量%アンモニア水13.57部を純水50部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム1.05部、三酸化アンチモン1.31部を順次加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次に硝酸銅1.45部を純水10部に溶解した溶液、硝酸アンモニウム3.10部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例1と

同じく $P_1Mo_{12}V_{0.3}Sb_{0.3}Cu_{0.2}Cs_{1.3}$ であった。

【0033】

この触媒を用いて参考例 1 と同じ条件で反応を行った結果、メタクロレイン反応率 80.7%、メタクリル酸選択率 81.5%、メタクリル酸単流収率 65.8% であり、通常の方法で製造された参考例 1 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【0034】

〔参考例 2〕

パラモリブデン酸アンモニウム 63.62 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.76 部および硝酸カリウム 3.64 部を純水 300 部に 50℃ で溶解した。これに 85 重量%リン酸 3.46 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えた。次に硝酸ガリウム (Ga 含量 20.3 重量%) 2.06 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、95℃ に昇温した。これに硝酸銅 2.18 部を純水 10 部に溶解した溶液、ホウ酸 0.93 部を純水 10 部に溶解した溶液、硝酸マンガン 1.72 部を純水 10 部に溶解した溶液を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃ で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃ で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、 $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$ であった。

【0035】

この触媒を用いて参考例 1 と同じ条件で反応を行った結果、メタクロレイン反応率 90.5%、メタクリル酸選択率 89.7%、メタクリル酸単流収率 81.2% であった。

【0036】

〔実施例 2〕

参考例 1 と同じ反応条件で 2000 時間反応に使用したモリブデン 34.54 部、リン 0.93 部、カリウム 1.41 部、バナジウム 0.76 部および銅 0.57 部を含み、組成が $P_1Mo_{12}K_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.3}$ である使用後触媒 91 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 重量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部

を加え、1時間攪拌後残さを濾別した。この濾液に36重量%塩酸127.2部を加え、溶液のpHを1.0に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、純水で洗浄して「回収化合物2」を得た。回収化合物2には、モリブデン20.72部、リン0.52部、カリウム1.22部、バナジウム0.07部が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン60.0%、リン55.9%、カリウム86.5%、バナジウム9.2%であった。

【0037】

パラモリブデン酸アンモニウム25.49部、メタバナジン酸アンモニウム1.60部および硝酸カリウム0.49部を純水300部に50℃で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物2を加えた。次に85重量%リン酸1.53部を純水10部に溶解した溶液を加えた。これに25重量%アンモニア水12.70部を加えた後、硝酸ガリウム(Ga含量20.3重量%)2.06部を純水10部に溶解した溶液を加え、95℃に昇温した。つづいて、硝酸銅3.35部を純水30部に溶解した溶液、ホウ酸0.93部を純水10部に溶解した溶液、硝酸マンガン1.72部を純水10部に溶解した溶液、6.1重量%硝酸31.2部を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例2と同じく $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$ であった。

【0038】

この触媒を用いて、参考例1と同じ条件で反応を行なったところ、メタクロレイン反応率90.1%、メタクリル酸選択率89.8%、メタクリル酸単流収率80.9%であり、通常の方法で製造された参考例2の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【0039】

[参考例3]

三酸化モリブデン50.75部、五酸化バナジウム1.34部、85重量%リ

ン酸 3.39 部を純水 400 部に加え、還流下で 3 時間加熱攪拌した。これに酸化銅 0.70 部を加え、さらに還流下で 2 時間加熱攪拌した。還流後の混合液を 50℃ に冷却し、硝酸カリウム 3.56 部を純水 20 部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム 5 部を純水 20 部に溶解した溶液を加えた後、これを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃ で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 370℃ で 3 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_{1.0}Mo_{12.0}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

【0040】

この触媒を用いて反応温度を 285℃ とした以外は参考例 1 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 85.0%、メタクリル酸選択率 84.2%、メタクリル酸単流収率 71.6% であった。

【0041】

〔実施例 3〕

実施例 2 で用いたものと同じ使用後触媒 9.1 部を純水 400 部に分散させ、これに 45 重量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部を加え、1 時間攪拌後残さを濾別した。この濾液を Na 型にした強酸性スチレン系イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B (オルガノ社製) に SV=1 で通過させ、カリウムを除去した。この通過液に 36 重量%塩酸 29.1 部を加えて溶液の pH を 8.9 に調整した後、塩化アンモニウム 19.25 部 (モリブデンに対し 1.00 倍モルのアンモニウム根量) を添加した。次いで 36 重量%塩酸 84.6 部を加え、溶液の pH を 1.0 に調整した後、攪拌しながら 25℃ で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2 重量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄した後、130℃ で 16 時間乾燥し、さらに空気流通下 400℃ で 5 時間焼成して「回収化合物 3」を得た。回収化合物 3 には、モリブデン 32.74 部、リン 0.91 部、バナジウム 0.67 部が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン 94.8%、リン 97.8%、バナジウム 88.2% であった。

【0042】

三酸化モリブデン 1.63 部、五酸化バナジウム 0.14 部および回収化合物

3を純水400部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに酸化銅0.70部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を50℃に冷却し、硝酸カリウム3.56部を純水20部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム5部を純水20部に溶解した溶液を加えた後、これを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に370℃で3時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例3と同じく $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

【0043】

この触媒を用いて参考例3と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率84.9%、メタクリル酸選択率84.8%、メタクリル酸単流収率72.0%であり、通常の方法で製造された参考例3の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【0044】

[参考例4]

パラモリブデン酸アンモニウム63.52部、メタバナジン酸アンモニウム1.05部および硝酸セシウム7.60部を純水300部に60℃で溶解した。これを攪拌しながら、85重量%リン酸3.46部、60重量%ヒ酸3.55部を純水20部に溶解した溶液を加え、さらに二酸化ゲルマニウム0.63部を加えた後、95℃に昇温した。次に硝酸亜鉛1.78部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_1Mo_{12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$ であった。

【0045】

この触媒を用いて反応温度を290℃とした以外は参考例1と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率85.3%、メタクリル酸選択率85.2%、メタクリル酸単流収率72.7%であった。

【0046】

〔実施例 4〕

参考例 1 と同じ反応条件で 2000 時間反応に使用したモリブデン 34.54 部、リン 0.93 部、セシウム 5.18 部およびヒ素 1.12 部を含む組成が $P_1Mo_{12}As_{0.5}Cs_{1.3}$ である使用後触媒 89 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 重量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部を加え、1 時間攪拌した。これに 36 重量%塩酸 32.5 部を加えて溶液の pH を 7.5 に調整した後、塩化アンモニウム 28.90 部（モリブデンに対し 1.50 倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで 36 重量%塩酸 55.6 部を加え、溶液の pH を 4.0 を調整した後、攪拌しながら 30℃ で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2 重量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物 4」を得た。回収化合物 4 には、モリブデン 23.94 部、リン 0.48 部、セシウム 5.14 部、ヒ素 1.12 部、モリブデンの 0.48 倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン 69.3%、リン 51.6%、セシウム 99.2%、ヒ素 100% であった。

【0047】

パラモリブデン酸アンモニウム 19.46 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.05 部および硝酸セシウム 0.06 部を純水 300 部に 60℃ で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物 4 を加えた。次に 85 重量%リン酸 1.67 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えた。これに 25 重量%アンモニア水 6.41 部を加えた後、二酸化ゲルマニウム 0.63 部を加え、95℃ に昇温した。次に硝酸亜鉛 1.78 部を純水 10 部に溶解した溶液および 6.1 重量%硝酸 39.9 部を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃ で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃ で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例 4 と同じく $P_1Mo_{12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$ であった。

【0048】

この触媒を用いて参考例 4 と同じ条件で反応を行なったところ、メタクロレイン反応率 85.3%、メタクリル酸選択率 85.5%、メタクリル酸単流収率 7

2. 9%であり、通常の方法で製造された参考例4の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【0049】

〔参考例5〕

パラモリブデン酸アンモニウム63.52部を純水300部に60℃で溶解した。これを攪拌しながら、85重量%リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液、60%ヒ酸3.55部を純水10部に溶解した溶液を順次加えた。次に硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム1.75部を順次加え、これに硝酸カリウム3.64部を純水20部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

【0050】

この触媒を用いて反応温度300℃として以外は参考例1と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率82.4%、メタクリル酸選択率86.9%、メタクリル酸単流収率71.6%であった。

【0051】

〔実施例5〕

参考例1と同じ反応条件で2000時間反応に使用したモリブデン34.54部、リン0.93部、カリウム1.41部、バナジウム0.76部、銅0.57部およびヒ素1.12部を含み、組成が $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ である使用後触媒94部を純水400部に分散させた。これに45重量%水酸化ナトリウム水溶液89.0部を加え、1時間攪拌後残さを濾別した。この濾液に36重量%塩酸29.6部を加えて溶液のpHを9.0とした後、塩化アンモニウム28.90部（モリブデンに対し1.50倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで36重量%塩酸48.4部を加え、溶液のpHを5.0に調整した後、攪拌しながら60℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2重量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物5」を得た。回収化

合物 5 には、モリブデン 25.97 部、リン 0.56 部、カリウム 0.57 部、バナジウム 0.38 部、ヒ素 1.12 部およびモリブデンの 0.58 倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン 75.2%、リン 60.2%、カリウム 40.4%、バナジウム 50.0%、ヒ素 100%であった。

【0052】

パラモリブデン酸アンモニウム 15.73 部を純水 300 部に 60℃で溶解した。これを攪拌しながら、85 重量%リン酸 1.37 部を純水 10 部に溶解した溶液、25 重量%アンモニア水 4.63 部および回収化合物 5 を加えた。次に、硝酸銅 2.17 部を純水 10 部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム 0.88 部を順次加え、これに硝酸カリウム 2.16 部を純水 20 部に溶解した溶液、硝酸アンモニウム 1.17 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例 5 と同じく $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

【0053】

この触媒を用いて参考例 5 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 81.8%、メタクリル酸選択率 87.3%、メタクリル酸単流収率 71.4%であり、通常の方法で製造された参考例 4 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【0054】

〔参考例 6〕

パラモリブデン酸アンモニウム 63.52 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.75 部、硝酸セシウム 7.60 部を純水 200 部に 70℃で溶解した。これを攪拌しながら、60 重量%ヒ酸 3.55 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えた。次に 85 重量%リン酸 3.46 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え 95℃に昇温した。これに硝酸銅 2.17 部を純水 10 部に溶解した溶液、硝酸セリウム 2.60 部、硝酸ランタン 1.30 部を純水 20 部に溶解した溶液を順次加え、

加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ であった。

【0055】

この触媒を用いて参考例1と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率89.8%、メタクリル酸選択率87.6%、メタクリル酸単流収率78.7%であった。

【0056】

〔実施例6〕

実施例5で用いたものと同じ使用後触媒94部を純水400部に分散させ、これに45重量%水酸化ナトリウム水溶液89.0部を加え、1時間攪拌後残さを濾別した。この濾液をNa型のキレート樹脂レバチットTP207（バイエル社製）にSV=1で通過させ、カリウムを除去した。この通過液に36重量%塩酸27.1部を加えて溶液のpHを8.5に調整した後、塩化アンモニウム28.90部（モリブデンに対し1.50倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで36重量%塩酸51.5部を加え、溶液のpHを5.0に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2重量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物6」を得た。回収化合物6には、モリブデン24.52部、リン0.51部、バナジウム0.33部、ヒ素1.12部およびモリブデンの0.64倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン71.0%、リン54.8%、バナジウム43.4%、ヒ素100%であった。

【0057】

パラモリブデン酸アンモニウム18.39部、メタバナジン酸アンモニウム1.00部、硝酸セシウム7.60部を純水300部に70℃で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物6を加えた。次に85重量%リン酸1.56部を純水10部に溶解した溶液を加えた。これに25重量%アンモニア水4.22部を加えた後、95℃に昇温した。これに硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶

液、硝酸セリウム 2. 6 0 部、硝酸ランタン 1. 3 0 部を純水 2 0 部に溶解した溶液を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 1 3 0 °C で 1 6 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0. 8 5 ~ 1. 7 0 m m のものを分取して、空気流通下に 3 8 0 °C で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例 6 と同じく $P_{1.0}M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ であった。

【 0 0 5 8 】

この触媒を用いて、参考例 6 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 8 9. 6 %、メタクリル酸選択率 8 8. 2 %、メタクリル酸単流収率 7 9. 0 % であり、通常の方法で製造された参考例 6 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明を用いることにより、反応に使用した少なくともモリブデン、A 元素、X 元素を含む触媒から回収した少なくともモリブデンおよび A 元素を含む化合物を原料として触媒を製造することができ、使用後触媒を有効に活用することができた。

【 0 0 6 0 】

本発明は、反応に使用した前記の式 (1) で表わされる組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒から回収した原料を用いて、前記の式 (1) で表わされるメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒を製造するのに特に有用であった。

【 0 0 6 1 】

また本発明によれば、少なくともモリブデンおよび A 元素を含む化合物を回収する際にモリブデンおよび A 元素を高率で回収することができるので、使用後触媒を有効に利用できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を有効に活用するために、反応に使用したこのような組成の触媒から回収した少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物を原料として触媒を製造する方法を提供する。

【解決手段】 反応に使用した触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液のpHを6.5以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社